

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-029882

(43)Date of publication of application : 29.01.2002

(51)Int.Cl.

C30B 11/02

(21)Application number : 2000-216319

(71)Applicant : SHIKOKU INSTRUMENTATION CO  
LTD  
UNION MATERIAL KK

(22)Date of filing : 17.07.2000

(72)Inventor : SAKURAGI SHIRO

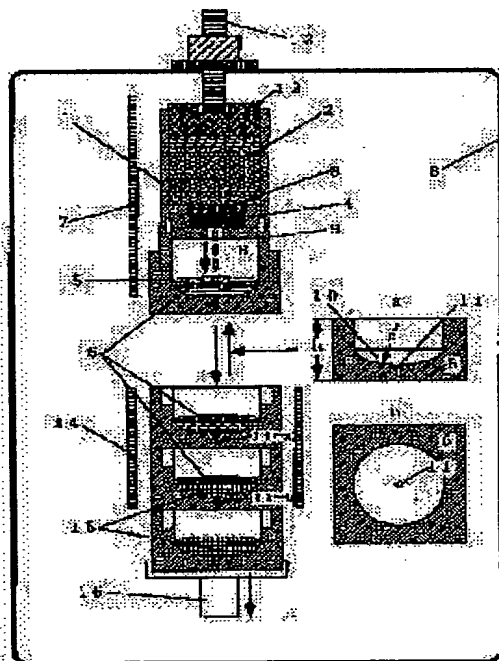
(54) CRYSTAL PRODUCT HAVING CRYSTAL GROWTH FREE SURFACE AND METHOD OF PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a crystal product of an inorganic base material, having good performances and capable of being produced at a reduced cost by mass production.

**SOLUTION:** The crystal product is a crystal body having a product shape and is characterized in that it has a smooth crystal growth free surface of the inorganic base material. The crystal growth free surface is a single crystal growth surface, preferably a single crystal growth surface which is obtained by providing a seed crystal part at the lower part of a melt of the inorganic base material in a liquid repelling state and crystallizing the melt, or a polycrystal growth surface. A method of producing the crystal product comprises solidifying/crystallizing the melt of the inorganic base material in the liquid repelling state while regulating the melt to the product shape to form the crystal body having the product shape and the crystal growth free surface. The crystal is grown under such an atmosphere

that the melt of the inorganic base material is kept in the liquid repelling state, and the atmosphere is maintained in a contamination-free state. The melt of the inorganic base material in the liquid repelling state is used after removing a wettability accelerating agent from the melt of the inorganic base material. The melt of the inorganic base material is regulated by using a crystal growth mold made of a material suitable to realize the liquid repelling state of the inorganic base material. Preferably, the single crystal is grown by providing a seed crystal part at the lower part of the melt of the inorganic base material in the liquid repelling state under an atmosphere suitable for growing the single crystal. Alternatively, the crystal is grown under an atmosphere suitable for growing the polycrystal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-29882

(P 2 0 0 2 - 2 9 8 8 2 A)

(43)公開日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>  
C 3 0 B 11/02

識別記号

F I  
C 3 0 B 11/02

テモト\* (参考)  
4G077

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-216319(P2000-216319)  
(22)出願日 平成12年7月17日(2000.7.17)

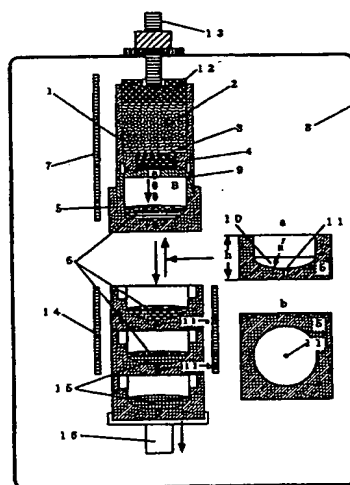
(71)出願人 000180313  
四国計測工業株式会社  
香川県仲多度郡多度津町若葉町12番56号  
(71)出願人 591054864  
ユニオンマテリアル株式会社  
茨城県北相馬郡利根町押戸字城台1640番地  
(72)発明者 櫻木 史郎  
茨城県北相馬郡利根町布川454番地41  
(74)代理人 100102314  
弁理士 須藤 阿佐子 (外1名)  
Fターム (参考) 4G077 AA02 BE02 BE41 CD04 CD08  
EC01 EG02 EG25 EG29 HA01  
HA12 HA15 MB08

(54)【発明の名称】 結晶成長自由表面を有する結晶製品及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 量産化によるコスト低減が可能で性能の良好な無機素材の結晶製品の提供。

【解決手段】 無機素材の滑らかな結晶成長自由表面を持つことを特徴とする製品形状の結晶体。結晶成長自由表面は単結晶成長表面、好ましくは無機素材の撥液状態にある融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化した単結晶成長表面、あるいは多結晶成長表面である。撥液状無機素材融液を製品形状に規定しそのまま固化・結晶化して結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とする結晶製品の製造方法。無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で結晶成長させる。汚染が無いように上記の雰囲気下を維持する。無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を用いる。無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定する。単結晶成長雰囲気下で、好ましくは撥液状無機素材融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化する。または、多結晶成長雰囲気下で結晶化する。



FP04-0161  
-00WD-XX  
04.9.14  
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機素材の滑らかな結晶成長自由表面を持つことを特徴とする製品形状の結晶体。

【請求項2】 結晶成長自由表面が単結晶成長表面である請求項1の製品形状の結晶体。

【請求項3】 無機素材の撥液状態にある融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化したものである請求項2の製品形状の結晶体。

【請求項4】 結晶成長自由表面が多結晶成長表面である請求項1の製品形状の結晶体。

【請求項5】 撥液状無機素材融液を製品形状に規定しそのまま固化・結晶化して結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法。

【請求項6】 無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で結晶成長させる請求項5の結晶製品の製造方法。

【請求項7】 汚染が無いように上記の雰囲気を維持する請求項6の結晶製品の製造方法。

【請求項8】 無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を用いる請求項5、6または7の結晶製品の製造方法。

【請求項9】 無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定する請求項5ないし8のいずれかの結晶製品の製造方法。

【請求項10】 単結晶成長雰囲気下で結晶化する請求項5ないし9のいずれかの結晶製品の製造方法。

【請求項11】 撥液状無機素材融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化する請求項10の結晶製品の製造方法。

【請求項12】 多結晶成長雰囲気下で結晶化する請求項5ないし9のいずれかの結晶製品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業の属する技術分野】本発明は、無機素材の結晶成長自由表面を有する結晶製品及びその製造方法に関する。本発明において、「結晶製品」とは、これより後は切断などの加工により高価で貴重な原料素材の加工損失が出ない製品形状になったものを意味し、該結晶製品は、表面を研磨したり蒸着膜をつけたり、更にはメッキをするなどしてデバイス化される。また「撥液状態」とは、無機素材融液がそれと接触する支持基板、型表面、容器表面などの接触面と完全に濡れ性の無い状態になることを意味する。これは微視的に見ると撥液状態融液とそれと接触する支持基板、型表面、容器表面との境界面には気体または真空の空隙が存在していることとなり、よって撥液状態融液は全表面が自由表面を形成していることになる。しらがって、「結晶成長自由表面」とは撥液状態の無機素材融液が自由表面を保持したままで結晶成長したことを意味する。

## 【0002】

【従来の技術】現代の高度技術社会では多種多様な無機材料を用いた単結晶が利用されているが、これらはすべて、一旦製品より桁違いの大きな素材を作り、これを複雑で高度な加工工程を経て製品形状にし、最終的には表面を研磨したり蒸着膜をつけたりメッキしたりしてデバイス化される。これらの従来工程では、最終製品を得るのに切断等の加工により高価で貴重な原料素材が加工損失として汚泥の形で廃棄されている。これは資源、エネルギーの無駄になるばかりか環境汚染をもたらす、製品価格は高い、余計な人手や装置が必要等々、多くの問題を抱えた技術である。

## 【0003】

【発明が解決使用とする課題】本発明は、中間素材から切断等の加工により結晶製品を得る従来法において避けられない加工損失とそれに伴う工程数を減らした環境順応型の技術で製造した無機素材の結晶製品を提供することを目的としている。また、本発明は、量産化によるコスト低減が可能で性能の良好な無機素材の結晶体、すなわち結晶成長自由表面を持つ無機素材の結晶製品を提供することを目的としている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、無機素材の滑らかな結晶成長自由表面を持つことを特徴とする製品形状の結晶体を要旨としている。

【0005】結晶成長自由表面が単結晶成長表面であり、好ましくは無機素材の撥液状態にある融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化した単結晶成長表面であり、その場合、本発明は、無機素材の滑らかな単結晶成長表面、好ましくは無機素材の撥液状態にある融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化した単結晶成長表面を持つことを特徴とする製品形状の結晶体である。

【0006】結晶成長自由表面が多結晶成長表面であり、その場合、本発明は、無機素材の滑らかな多結晶成長表面を持つことを特徴とする製品形状の結晶体である。

【0007】また、本発明は、撥液状無機素材融液を製品形状に規定しそのまま固化・結晶化して結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法を要旨としている。

【0008】無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で結晶成長させており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液を製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下でそのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0009】汚染が無いように上記の雰囲気を維持しており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液を製品形状に規定し、汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下でそのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体と

することを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0010】無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を用いており、その場合、本発明は、無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、好ましくは汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、そのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0011】無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定しており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液、好ましくは無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を、無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、好ましくは汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、そのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0012】単結晶成長雰囲気下で結晶化しており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液、好ましくは無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を、製品形状に規定し、好ましくは無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、好ましくは汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、かつ、単結晶成長雰囲気下でそのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0013】撥液状無機素材融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶化しており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液、好ましくは無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を、製品形状に規定し、好ましくは無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用いて製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、好ましくは汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、かつ、撥液状無機素材融液の下端に種結晶部分を設けて単結晶成長雰囲気下でそのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0014】多結晶成長雰囲気下で結晶化しており、その場合、本発明は、撥液状無機素材融液、好ましくは無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を、製品形状に規定し、好ましくは無機素材の撥液状態を実現するのに適した材料の結晶成長型を用

いて製品形状に規定し、無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、好ましくは汚染が無いようにして無機素材融液の撥液状態を保つ雰囲気下で、かつ、多結晶成長雰囲気下でそのまま固化・結晶化して結晶成長させ、結晶成長自由表面を持つ製品形状の結晶体とすることを特徴とする結晶製品の製造方法である。

【0015】

【発明実施の形態】本発明においては、無機素材融液がそれと接触する支持基板、容器表面などの接触面と完全に濡れ性の無い状態になる、つまり撥液状態を実現することが必要絶対条件である。そして撥液状態が実現された結果、無機素材融液はそれと接触する支持基板や容器表面とで完全に濡れ性を無くした状態つまりお互いが物理的にも化学的にも結合の無い状態になり、そのままで結晶成長をさせることで、結晶体外表面が外部の融液保持容器などの束縛を受けない自由表面を持つ結晶が得られる。このような環境下で成長した結晶製品の外表面を結晶成長自由表面と呼び、切断や研磨で得られる外表面と明確に区別されるものである。

【0016】本発明の根本原理は、素材融液と支持基板、容器表面などの接触面とが完全に濡れ性のない状態、すなわち撥液状態を実現するところにある。そこでまず、「濡れ性」について説明する。「濡れ性」はもともと常温付近での水、油などを対象としており、それが支持基板との接触状態はどのような形態にあるかは、接触角の値により図5に示すように説明されている。ここではA；接触角 $\theta$ が $0^\circ$ の場合は完全に濡れる、B；接触角 $\theta$ が $0^\circ$ から $90^\circ$ の場合は部分的に濡れる、そしてC；接触角 $\theta$ が $180^\circ$ に近い場合は全く濡れない、つまり「撥液状態」にあると表現される。1805年に、ヤングは固体、液体、気体のそれぞれの界面のもつ張力 $\gamma$ と接触角 $\theta$ との関係式を導いた。これはヤングの式として知られる下記の式である。

【数1】 $\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$ つまりこの式は液体とそれを支える固体、そしてそれらを取り巻く気体の三者の間の表面張力の大小での濡れの度合いを定性的に記述し説明したものである。濡れ性の現象は古くからの自然科学の議論のテーマになっており、この現象は一見単純のようであるが理論的解明は十分になされていない。その原因は、濡れ性が温度や蒸気圧などをパラメーターとして、液体の表面構造と表面張力、液体と固体界面の構造と化学的成分および固体表面の物理的構造と化学的成分の、三者の関係を厳密に議論検討しなければならないという複雑な相関関係が原因と思われる。

【0017】単結晶素材が常温より高い温度の融液状態（液体状態）にあるときに、それと支持基板との接触角 $\theta$ が $180^\circ$ に近い場合には、融液と固体は濡れない関係にある、つまり「撥液状態」にあるという。本発明で使用されている「撥液状態」という言葉は、融液の温度は常温に限定せず、素材の融点以上の現象を一般的に表

現しており、「撥水状態」と区別するために導入したものである。一般に、液体は表面エネルギーのためになるべく表面積を小さくする傾向にあり、表面の各部分は互いに面に沿って引き合っている。この力の総和として液体は本質的に球状になろうとする。ところがこの表面張力に拮抗する力、すなわち親和力が存在し、これら二つの力の大小関係で濡れ性の有無や大小が決定されていると推測される。本発明に至った背景は、長年に渡り多種類の無機素材の融液を取り扱う中で、この親和力の発生要因は、固体・液体の界面に存在する液体または固体の濡れ促進物質存在にあるとの結論に至った。この濡れ促進物質の存在とその多寡により、濡れ性の有無や度合いが決定されており、逆に濡れ促進物質の生成されない環境を整えることで、全く濡れない状態、「撥液状態」が実現されることとなる。

【0018】本発明の結晶製品を製造するためには、上記の濡れ促進物質の生成を防ぎ「撥液状態」を実現しその状態を長時間維持継続することが必要不可欠である。それには図6に示す容器中結晶化の三要素である原料、容器材料、雰囲気について十分な技術的考察と問題点の解決が重要となる。この「撥液状態」実現のプロセスを「撥液化プロセス技術」と呼び、これを実行するに要求される原料、容器材料、雰囲気への個別事項、および三要素間でお互いに関係する事項を以下に具体的に説明する。

【0019】まず最初に原料について、本発明の適用できる無機素材は多岐に渡るが、ここではおもな適用例として光学素材、金属素材および半導体素材を列举する。光学素材については $MgF_2$ 、 $CaF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $SrF_2$ が挙げられる。金属については、低融点のGa、Hg、In、Tl、Pb、Bi、Sb、Se、Te、およびそれらの合金、高融点のFe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、Cd、Zr、およびそれらの合金が挙げられる。半導体については、Ge、GaAs、GaSb、HgCdTe、InAs、InSb、PbTe、BiTe、SbTe、CdTe、ZnTe等が挙げられる。

【0020】これらの無機素材原料は純度99.9%から99.9999%の市販のものが容易に入手できる。しかしこのような一般的な純度表示は主に簡便に測定できる金属不純物の値を表示しているにすぎない。従って市販原料はいかに高純度といえどもそのままでは撥液化プロセス用には使用できない。その理由は市販の無機素材原料の表面は、空气中に晒されることで水分の吸着があったり部分的または全面的な酸化膜ができている。またそれらの内部には鉱石からの製錬の過程や合成の過程でわずかの酸素の混入、つまり素材自身の酸化物が存在している。これらの素材表面と内部の酸化物は、素材を融液にした場合に一部は融液に取り込まれたり融液表面に浮遊し残りは容器材料と化学反応して前述した濡れ促進物質が生成されることになる。特に最後の濡れ促進物質

質は融液と容器とを濡れさせ、この状態のまま結晶化を進めるとこれは結晶と容器の間に入り接着剤の役割をし、結晶と容器は固着してしまい結晶製品を製造することはできない。このように素材表面の水分の吸着や酸化膜、内部の酸化物は「撥液状態」実現には極めて有害であり、逆に「撥液状態」実現にはそれらを可能な限り除去する必要がある。以下に金属や半導体素材中から酸化物を中心とした濡れ促進物質を効果的に取り除いて精製無機素材原料を得る方法を述べる。

10 【0021】図7でのグラファイト製容器1には酸化物を含んだ市販の無機素材融液2がヒーター7で加熱されて収納されており、これらの部材全体は高純度アルゴンの雰囲気の中にある。この無機素材融液2は容器1と濡れており、接触角は図7で示すとおり90度以下となっている。容器1の下部には多数の小孔3が開いており、これは受け5の上に密着して固定されている。小孔3と受け5の間には隙間4があり、ここには無機素材からの酸素除去に有効な酸化物吸着剤8が充填されている。この状態になったら無機素材融液2の上部空間Aの圧力を徐々に高め、受け5の下部空間Bとの間に圧力差を加えていく。圧力差が適度に達すると無機素材融液2は差圧の力で小孔3から隙間4に入り込み酸化物吸着剤8に触れながら下部の受け5の空間Bへと滴下していく。このときに無機素材融液2中の酸化物は隙間4を通過しながら酸化物吸着剤8と結合したり化学反応して複合酸化物を形成し、無機素材融液2から除去されていく。その結果受け5の下部空間Bには撥液状融液6が得られる。ここで温度を下げていくと撥液状融液6はその初期の丸みを帯びた形状のまま固化し、常温にすることで精製無機

30 素材原料が得られる。この過程は無機素材融液2を酸化物吸着剤8と接触させることで、有害な酸化物を吸着させたりそれと酸化物吸着剤との複合化合物を生成させ、より効果的に除去し精製無機素材原料を得る高純度化工程にあたり、本発明での最重要ポイントである。

【0022】次に容器材料であるが、これには無機素材原料に依存した組み合わせがある。そこで考慮すべきことは、無機素材原料を融かした時にそれが容器材料と固溶体を作らない、お互いに化学反応しない、容器は素材融液よりも高融点物質でできているなどである。前述した無機素材原料に適した入手可能な容器材料として、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、アルミナ、グラファイト、窒化硼素があり、これらに適用できる素材を以下に示す。

パイレックスガラス：Ga、Se、Cd、In、Sb、Te、Hg、Tl、Pb、Bi、

石英ガラス：Ga、Se、Cd、In、Sb、Te、Hg、Tl、Pb、Bi、Cu、Zn、Ag、Ge、GaAs、GaSb

アルミナ：Ga、Se、Cd、In、Sb、Te、Hg、Tl、Pb、Bi

50 グラファイト：Ga、Se、Cd、In、Sb、Te、Hg、

Tl, Pb, Bi, InSb, PbTe, BiTe, SbTe

グラファイト:  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrF_2$

窒化硼素: Ge, GaAs, GaSb, HgCdTe, InAs, InSb, PbTe, BiTe, SbTe

【0023】ここで注意すべきことは、これらの容器材料は入手後に前処理を施して、原料や雰囲気汚染を防止しなければならない。つまり、容器材料の表面は異物質の付着やガスの吸着があるために予め酸やアルカリでの洗浄後純水での十分な洗浄をしておく必要がある。さらに容器材料を高温にさらすことで、それらの表面の吸着ガスの放出や容器材料内部からのガスのわき出しがある。そのために容器材料は使用直前に、適用素材の融点より高い温度で真空加熱処理をしておき、撥液化プロセス中に水や酸素の放出が無い状態にしておく必要がある。

【0024】三番目に融液や容器材料を取り囲んでいる雰囲気について説明する。無機素材の多くはそれらが融液になると化学反応性が高まり、周囲に酸素や水があるとたちどころに酸化され、その品質低下を招く。特に撥液化プロセスの最中に融液の酸化が起きると、最早融液の撥液性は崩れ結晶製品の製造は不可能となる。そのために撥液化プロセス中の雰囲気ガスは水分、酸素、一酸化炭素、などの融液との化学反応を起こす不純物の量をppb(10億分の一)レベルまで低下させた超高純度のアルゴン又はヘリウムが適当である。そのほかに素材によっては超高純度の窒素や水素を使用してもよい。またフッ化物の場合は10-6 Torrレベルの高真空雰囲気が必要となる。

【0025】このように、原料、容器材料、雰囲気の容器中結晶化の三要素に十分な配慮をしないと、融液は「撥液状態」を示しその外観は丸みをおび、支持基板とは全く濡れなくなる。このとき融液表面には濡れ促進物質が存在していないことになる。しかしもし時間経過とともに容器材料やその周囲にあるヒーター、断熱材などからの有害不純物ガスの放出があり雰囲気ガスの純度の低下があると、融液表面には濡れ促進物質が徐々に形成されそれに伴い接触角は鈍角から鋭角へと小さくなり「撥液状態」は消失していく。従って融液の「撥液状態」が一旦実現され、それを利用して結晶製品の製造を行うには、濡れ促進物質が形成されないように雰囲気ガスの純度の維持管理が必要である。そのためには超高純度のアルゴンガスが継続的に融液上面に供給されるような工夫をしてやればよい。こうして原料、容器材料、雰囲気ガスの結晶化の三要素間でお互いに撥液化を阻害する要因を取り除いてやることで長時間に渡る撥液状態の維持継続が可能となる。

【0026】

【作用】本発明の結晶製品を製造するためには、原料、容器材料、雰囲気ガスの結晶化の三要素の中でまず無機素材

原料より酸化物を中心とした濡れ促進物質の除去を行い精製無機素材原料を得ることが最も重要である。次に容器材料の選定と前処理、超高純度雰囲気ガスの使用とその供給方法が重要となる。これらの一連の操作が「撥液化プロセス技術」であり、特定の素材ごとに撥液化実現条件を探し出すことで、無機素材融液は支持基板(容器表面)と完全に濡れ性の無い状態、つまり「撥液状態」になる。融液が「撥液状態」にあるとその表面張力による自己形状保持力でそれは丸味をおびた形になり、  
10 大きさが1~2mmのものは完全な球状になる。そこでこの「撥液状態」にある融液に力を加えて形を円板や角板状に規定し、そのまま温度を下げ固化・結晶化することで、切断工程を経ずに自由結晶成長面を持つ最終製品形状の結晶製品を得ることが可能となる。また、「撥液状態」の融液を固化・結晶化した場合、結晶と支持基板は全く固着せず結晶製品は簡単に取り出すことができ、その支持基板は何度でも繰り返し使用できる。本発明では、色々な無機素材に撥液化プロセス技術を適用して条件を設定し、撥液状態の融液の製品形状を整えること  
20 とで自由成長結晶面を有する、つまり切断に頼らずに結晶製品が得られる。よって以上述べた本発明の「撥液化プロセス技術」による結晶製品とその製造方法は、従来工程での多くの問題点を解決していく環境順応型の技術として特徴があり、今後は益々重要になると思われる。

【0027】本発明による効果や特徴は以下の点が挙げられる。

- ① 結晶の切断がないために材料損失が激減できる。
- ② ①のために本発明による熱光発電用ガリウムアンチ  
30 モンは表面加工が不要でそのまま基板製品となる。
- ③ ①のため光学部品は仕上げ研磨のみで製品となる。
- ④ 本結晶製品は表面に切断加工による歪みや破壊層が無く、蒸着やメッキの付着性が良好でデバイスの品質向上が図れる。
- ⑤ 角板上の本結晶製品ではその角部分にRが付くために応力集中が起きずに壊れにくい。
- ⑥ 撥液性融液は容器や雰囲気との化学反応が無いために、結晶製品の不純物汚染が無い。
- ⑦ 結晶製品の生産工程の大幅な簡略化が図られる。
- ⑧ 材料損失を最小にした大量生産方式により結晶製品の大幅なコストダウンが可能になる。

【0028】

【実施例】本願発明の詳細を実施例で説明する。本願発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【0029】実施例1

本実施例1ではフッ化物( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrF_2$ )の平凸レンズ結晶製品を取り上げ、その製造方法の一例を図1を用いて説明する。同図で容器1  
50 (グラファイト製)の中にはヒーター7で融かされたフ

ッ化物融液 2 (例、 $\text{CaF}_2$  の融点;  $1396^\circ\text{C}$ ) が保持されており、これらの結晶製品の製造に必要なすべての部材 (グラファイト製) は真空チャンバー 8 の中で高真空雰囲気の中にある。フッ化物融液 2 の上部はプラグ 12 で封止されておりこれは吐出量制御軸 13 に接続されている。容器 1 の下部には小孔 3 が多数開いておりその下にはグラファイト繊維 4 が充填されており、その下部には中央に孔の開いた融液導入枠 9 が固定されている。結晶製品容器 5 は同図右に断面図 a、その下に上面図 b でその詳細が示されており、融液受け部 10 は平凸レンズの凸部分の曲率 R を持ちその下部中央には種結晶発生部 11 の小孔が開けられている。結晶製品容器 5 は融液導入枠 9 に下方より組み込まれる。フッ化物融液 2 は吐出量制御軸 13 が回転してプラグ 12 が下方へ移動することでそれに力が加わり小孔 3 を通りグラファイト繊維 4 と触れながら下側へ落ちていく。この時にフッ化物融液 2 はその中の酸化物をはじめとする濡れ促進物質がグラファイト繊維 4 と反応したり吸着されたりして精製され、撥液状態となった融液が融液導入枠 9 中央の孔から下方へ落ちていく。結晶製品容器 5 に溜められる精製融液の量は、吐出量制御軸 13 の回転に伴うプラグ 12 の移動距離で予め設定されており、一回の吐出操作で所定量の精製融液 6 となる。

【0030】所定量の融液が溜まった結晶製品容器 5 は、引き下げ軸 16 へ移動され結晶化ヒーター 14 で加熱され融液の撥液状態は継続されており、それに引き続き新たな結晶製品容器 5 が融液導入枠 9 に組み込まれる。この二回目の精製操作をしている間に最初の結晶製品容器 5 は引き下げ軸 16 により一分間当たり 1mm 前後の一定の速度で下方へ移動させ結晶化を進めることになる。結晶製品容器 5 が丁度その高さ h の分だけ移動する時間と二回目の融液が結晶製品容器に溜まる時間とを調整しておくことで、それを最初の結晶製品容器 5 の上に移動させて引き下げ軸 16 により結晶化を連続的に進めることができる。ここで結晶製品容器 5 下端の細部融液 11-a は下方への移動とともに固化・結晶化が始まり、種結晶 11-b ができる。これは下降に従い精製融液 6 下端へと単結晶化を引き継ぎ、精製融液 6 全体が固化・結晶化することで平凸レンズ状単結晶 15 が成長することとなる。

【0031】図 2 には常温になった平凸レンズ状単結晶 17 が結晶製品容器 5 から取り出される様子を示す。種結晶 19 の付いた平凸レンズ状単結晶製品 18 は、結晶製品容器 5 との濡れ性ないためにそれから簡単に取り外されるばかりか、その表面全体が自由成長結晶面となっている。平凸レンズ状単結晶製品 18 は、全体の形状が予め必要とされる平凸レンズ状を呈しているために、種結晶 19 を取り外して直ちに研磨加工に移れることになる。図 2 右端には表面の研磨加工がなされた平凸レンズ状単結晶最終製品 20 を示す。これより本実施例での平凸

レンズ結晶製品は切断加工をしないで平凸レンズ単結晶最終製品 20 を製造できる省資源、省エネルギー、省労力型の製品であることは明確である。

#### 【0032】実施例 2

二つ目の実施例として GaSb (ガリウムアンチモン) の板状の結晶製品とその製造方法の一例を説明する。GaSb は近年、熱光発電 (TPV: Thermo-Photo-Voltaic) 用の半導体材料として注目されている。しかしその実用レベルの製品を得るには安価な板状の GaSb が必要とされ、現状のインゴットの切断に頼る製法ではその見通しは得られてない。そこでこの問題解決が図れると期待できる自由成長結晶面を有する板状 GaSb 結晶製品とその製造方法を図 3 を用いて述べる。

【0033】同図で容器 1 (グラファイト製) の中にはヒーター 7 で融かされた GaSb 融液 2 (融点;  $712^\circ\text{C}$ ) が保持されており、これらの結晶製品の製造に必要なすべての部材 (グラファイト製) はチャンバー 8 の中で超高純度アルゴン雰囲気の中にある。GaSb 融液 2 の上部はプラグ 12 で封止されておりこれは吐出量制御軸 13 に接続されている。容器 1 の下部には小孔 3 が多数開いておりその下には石英ガラス繊維 4 が充填されており、その下部には中央に孔の開いた融液導入枠 9 が固定されている。結晶製品容器 5 は同図右に容器台 23 の上に 4 枚重ねた断面図が示されており、融液受け部 10 は必要な板状 GaSb 結晶の厚さ分のくぼみである。結晶製品容器 5 は移動レール 21 の上を右から左へ連続的に乗せられ、一回の操作で結晶製品容器 5 の横方向の寸法分だけ移動させられる。まず最初の結晶製品容器 5 の先頭を a に置き、上下移動軸 22 を下方に移動させ融液導入枠 9 下部移動レール 21 上に結晶製品容器 5 を受け入れる空間をつくる。そこで右方向より先頭が a にある結晶製品容器 5 をだけ移動させる。この位置で結晶製品容器 5 は上下移動軸 22 により、結晶製品容器 5 の上端 b と融液導入枠 9 の下端 c 間の距離 H の長さ分上方へ移動させられ、融液導入枠 9 に付当てられる。GaSb 融液 2 は吐出量制御軸 13 が回転してプラグ 12 が下方へ移動することでそれに力が加わり小孔 3 を通り石英ガラス繊維 4 と触れながら下側へ落ちていく。この時に GaSb 融液 2 はその中の酸化物をはじめとする濡れ促進物質が石英ガラス繊維 4 と反応したり吸着されたりして精製され、撥液状態となった融液が融液導入枠 9 中央の孔から下方へ落ちていく。結晶製品容器 5 に溜められる精製融液 6 の量は、吐出量制御軸 13 の回転に伴うプラグ 12 の移動距離で予め設定されており、一回の吐出操作で所定量の精製融液 6 となる。

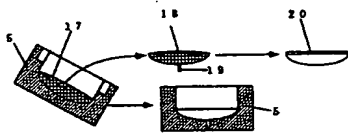
【0034】所定量の融液が溜まった結晶製品容器 5 は、上下移動軸 22 により距離 H だけ下方に移動され移動レール 21 上に置かれる。移動レール 21 上の結晶製品容器 5 中の精製融液 6 は下部ヒーター 71 で加熱され融液の撥液状態は継続されておる。引き続き同様な操



作を繰り返すが、最初の精製融液6を保持した結晶製品容器5がdの位置にきたときに重し台25に重ねられている重し24（石英ガラスまたはグラファイト製）の一枚を結晶製品容器5の上に乗せる。すると精製融液6は結晶製品容器5の融液受け部10のくぼみ全体に広がることになり、板状撥液状融液61が形成される。これを下部ヒーター71の左端方向へ移動させることにより結晶製品容器5左端より温度降下が始まり板状撥液状融液61からの板状多結晶62の成長が始まる。（この実施例では種結晶を用いないために多結晶成長となる）板状多結晶62を挟んだ結晶製品容器5は移動レール21左端から製品台26に積み重ねられ、時間経過とともに常温板状多結晶63となる。板状多結晶62の成長速度は結晶製品容器5が移動レール21上をLだけ移動する時間と二回目、三回目と融液が結晶製品容器に溜まる時間とを予め調整しておくことで多結晶化を連続的に進めることができる。

【0035】図4は結晶製品容器5と重し24に挟まれた常温板状多結晶63が取り出される様子を示す。この場合も実施例1と同様に常温板状多結晶63は結晶製品容器5や重し24との濡れ性ないためにそれから簡単に取り外されるばかりか、その表面全体が自由成長結晶面となっている。GaSb板状多結晶63の厚さは融液受け部10のくぼみの深さで決まるが、外形の形状は予め必要とされる形状加工を結晶製品容器5にしておくことになる。図4中、10-aは融液受け部10を角形にすることで角板状多結晶27が得られる例を示し、10-bには融液受け部10を円形にすることで円板状多結晶28が得られる例を示している。本実施例でのGaSb板状多結晶結晶製品27、28はこれらの表面をエッチング処理（強酸で表面の極わずかを溶かし去る操作）するのみで多結晶最終製品29、30が製造できる省資

【図2】



源、省エネルギー、省労力型の製品であることは明確である。

## 【0036】

【発明の効果】不純物による汚染が無い性能の良好な無機素材の結晶体を提供することができる。角部分にRが付いた角板上で応力集中が起きずに壊れにくい結晶製品を提供することができる。表面に切断加工による歪みや破壊層が無く、蒸着やメッキの付着性が良好で品質の向上したデバイスを作ることができる結晶製品を提供できる。量産化によるコスト低減が可能で性能の良好な無機素材の結晶体を製造する結晶製品の製造方法を提供できる。中間素材から切断等の加工に伴う材料損失とそれに伴う生産工程数を大幅に減らした無機素材の結晶製品の製造方法を提供することができる。材料損失を最小にした大量生産方式により結晶製品の大幅なコストダウンが可能になる結晶製品の製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の平凸レンズ結晶製品の製造を説明する図面である。

【図2】実施例1の平凸レンズ状単結晶の取り出しを説明する図面である。

【図3】実施例2の板状結晶製品の製造を説明する図面である。

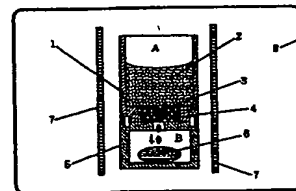
【図4】実施例2の板状結晶製品の取り出しを説明する図面である。

【図5】撥液状態を説明する図面である。

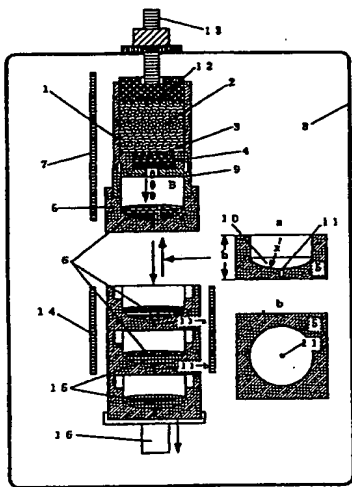
【図6】撥液状態の実現を説明する図面である。

【図7】無機素材融液より濡れ性促進物質を除去して得た撥液状無機素材融液を用いる撥液化プロセス技術を説明する図面である。

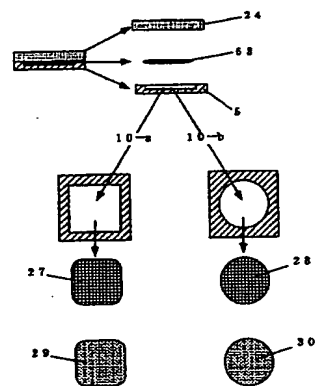
【図7】



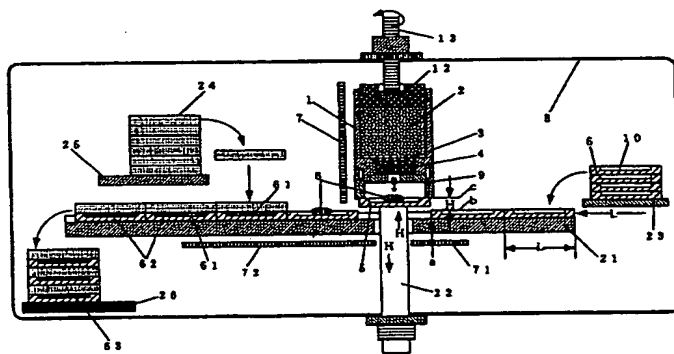
【図1】



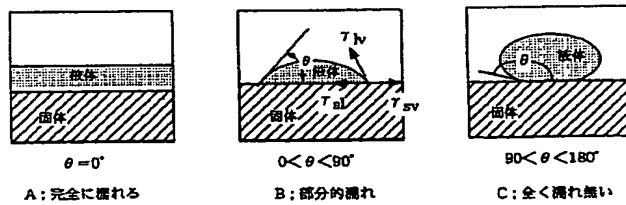
【図4】



【図3】



【図5】



【図6】

